

(54) ACRYLIC RUBBER COMPOSITION

(11) 4-209639 (A) (43) 31.7.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-340024 (22) 30.11.1990
 (71) KOYO SEIKO CO LTD (72) TAKAHIRO YAMAGISHI
 (51) Int. Cl.⁶ C08L19/00, C09K3/10 // (C08L19/00, C08L33/12)

PURPOSE: To prepare the title compsn. capable of forming a sealant excellent in mechanical strengths and flexibility by dispersing a polymethyl methacrylate powder in an acrylic rubber.

CONSTITUTION: The title compsn. comprises 100 pts.wt. acrylic rubber and 5-20 pts.wt. polymethyl methacrylate powder dispersed therein. The powder is easily and homogeneously dispersed in the rubber, giving the compsn. excellent in mechanical strengths and flexibility. An amt. dispersed of the powder less than 5 pts.wt. cannot increase the strengths of the compsn. sufficiently, and an amt. more than 20 pts.wt. decreases the flexibility.

(54) RUBBER COMPOSITION

(11) 4-209640 (A) (43) 31.7.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-340732 (22) 30.11.1990
 (71) TOKAI CARBON CO LTD (72) SHINJI MISONO
 (51) Int. Cl.⁶ C08L21/00, C08K3/04, C08K7/16

PURPOSE: To improve abrasion resistance, prevention of heat buildup, and impact resilience by compounding a rubber component with a specific furnace black.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. rubber component is compounded with 35-100 pts.wt. furnace black having a nitrogen adsorption specific surface area of 60-100m²/g and a Bohr's modal diameter (Dp) among aggregates having selective characteristics shown by the formula (wherein Dp is the most probable modal diameter in the Bohr's diameter distribution among aggregates measured by differential scanning calorimetry; and Dst is a Stokes' modal diameter of aggregates measured with a disc centrifuge) and other necessary ingredients such as a vulcanizing agent, an accelerator, an antioxidant, a vulcanization aid, a softener, and a plasticizer.

$$Dp \leq 1.543 Dst - 55.0$$

(54) PROPYLENE POLYMER COMPOSITION

(11) 4-209641 (A) (43) 31.7.1992 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-400090 (22) 1.12.1990
 (71) MITSUBISHI KASEI CORP (72) YUMITO UEHARA(1)
 (51) Int. Cl.⁶ C08L23/10, C08F2/00, C08F4/651, C08F210/06 // (C08L23/10, C08L23/20)

PURPOSE: To prevent fish eyes from occurring and improve appearance and transparency by mixing a specific propylene polymer contg. a 3-methyl-1-butene polymer with a propylene polymer.

CONSTITUTION: 10-200g of 3-methyl-1-butene is prepolymerized at 0-90°C in the presence of a solid titanium catalyst component (e.g. TiCl₄) to give a prepolymerized catalyst. A mixture comprising 100 pts.wt. propylene and 0-20 pts.wt. 2-12C α -olefin is polymerized at 0-90°C in the presence of this catalyst under the normal to 50kg/cm² pressure to such a conversion that at least 200g of the mixture is polymerized per g of the solid titanium catalyst component, giving a propylene polymer contg. a 3-methyl-1-butene polymer wherein the wt. ratio of the propylene polymer or propylene- α -olefin copolymer to the 3-methyl-1-butene polymer is 40 or higher. A wt.% of 0.01-5wt.% of the polymer contg. the 3-methyl-1-butene polymer is compounded with 99.99-95wt.% propylene polymer or propylene- α -olefin copolymer.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-209641

(43) 公開日 平成4年(1992)7月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10	L C F	7107-4 J		
C 0 8 F 2/00	M A F	7107-4 J		
4/651	M F G	9053-4 J		
210/06	M J H	9053-4 J		
I (C 0 8 L 23/10				

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平2-400090	(71) 出願人	000005968 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成2年(1990)12月1日	(72) 発明者	上原 弓人 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成 株式会社水島工場内
		(72) 発明者	加藤 英仁 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成 株式会社水島工場内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 プロピレン重合体組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) 3-メチル-1-ブテンを固体チタン触媒成分1g当り10ないし200g前重合させた後、該重合触媒を用いてプロピレンまたはプロピレンと他の α -オレフィンの混合物を固体チタン触媒成分1g当り2000g以上重合させて得られる重合体であって、プロピレン(共)重合体と3-メチル-1-ブテン重合体との重量比が40以上である3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体0.01重量%ないし5重量%と(B)プロピレン重合体またはプロピレン- α -オレフィン共重合体99.99重量%ないし95重量%とを混合することにより得られるプロピレン重合体組成物。

【効果】 高透明でかつフィッシュアイ発生が抑制された重合体組成物が得られる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 3-メチル-1-ブテンを固体チタン触媒成分1g当り10ないし200g前重合させた後、該前重合触媒を用いて、プロピレン単独またはプロピレンと α -オレフィンとの混合物を固体チタン触媒成分1g当り2000g以上重合して得られる3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体であり、プロピレン重合体又はプロピレン- α -オレフィン共重合体と3-メチル-1-ブテン重合体との重量比が40以上である3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体0.01重量%ないし5重量%と

(B) プロピレンの重合体またはプロピレンと α -オレフィンとの共重合体99.99重量%ないし95重量%とを混合することにより得られるプロピレン重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はプロピレン重合体組成物に関する。更に詳しくは、特定の3-メチル-1-ブテン重合体を配合する事により得られる高透明のプロピレン重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】プロピレン重合体は、成形性、機械的強度に優れ、また安価なため広範な用途に用いられている汎用プラスチックであるが、その用途分野によっては、プロピレン重合体が本来持っている諸特性を損うことなく、剛性、透明性、射出成形におけるハイサイクル性等の特性を改良することが望まれている。これらの特性は、プロピレン重合体の結晶化速度を上げることにより改良されることが知られている。

【0003】結晶化速度を向上させるための添加剤に関しては既に多くの提案があり、市販されているものとしては、芳香族カルボン酸のアルミニウム塩、ジベンジリデンソルビトール、置換ジベンジリデンソルビトール等が挙げられている。

【0004】これらの添加剤（以下、核剤と呼ぶ）は、いずれも低分子量物であり、核剤として用いようとする場合、臭気があるので食品用途には使用出来ない、成形時に分解或いは昇華するためガス発生や金型汚染がある、プロピレン重合体への分散性が良くないので場合によっては分散性を上げるため二軸混練機が必要である、等々の欠点がある。

【0005】一方、これら現行核剤の持つ欠点を改良する方法として、3-メチル-1-ブテン重合体を核剤として用いる方法がいくつか提案されている。（特公昭45-32430号、特開昭52-275111号、特開平1-126306号、特開平1-156305号、特開平1-229056号、特開平1-318011号等）

【0006】

2

【発明が解決しようとする課題】これら3-メチル-1-ブテン重合体を核剤として用いる方法は、確かに剛性、透明性に関しては比較的改良されているが、得られた組成物を成形品とした時、3-メチル-1-ブテン重合体によるフィッシュアイが発生するため成形品の外観が不良となるなどの問題があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点を解決する方法について鋭意検討し、本発明を完成した。即ち、本発明の要旨は、

(A) 3-メチル-1-ブテンを固体チタン触媒成分1g当り10ないし200g前重合させた後、該前重合触媒を用いて、プロピレン単独またはプロピレンと α -オレフィンとの混合物を固体チタン触媒成分1g当り2000g以上重合して得られる3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体であり、プロピレン重合体又はプロピレン- α -オレフィン共重合体と3-メチル-1-ブテン重合体との重量比が40以上である3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体0.01重量%ないし5重量%と

(B) プロピレンの重合体またはプロピレンと α -オレフィンとの共重合体99.99重量%ないし95重量%とを混合することにより得られるプロピレン重合体組成物、に存する。

【0008】上記3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体を得るためには、触媒として、チーグラ-ナック触媒の中でも特に高度な立体規則性を持つ重合体を与える三塩化チタン触媒を用いるのが好ましい。このような触媒は、例えば、特公昭54-27871号、同55-8451号、同55-8452号、同55-8003号、同55-39165号、同55-14054号等に記載されている。アルミニウム含有量がチタンに対するアルミニウムの原子比で0.15以下であって、かつ錯化剤を含有する固体三塩化チタン触媒錯体と有機アルミニウム化合物あるいは更に第三成分としてエーテル、エステル、アミン、アミドの如き電子供与性化合物から成る触媒系が特に好適に使用される。

【0009】本発明において、プロピレンの重合に先だつ3-メチル-1-ブテンの前重合はバルク重合あるいはヘキサン等の不活性炭化水素を溶媒とするスラリー重合で行なわれ、通常0~90℃、好ましくは10~80℃で行なわれる。また、前重合時間としては数分~数時間が一般的である。3-メチル-1-ブテンの重合量に関しては、固体三塩化チタン触媒成分1g当り10ないし200g、好ましくは20ないし100gであり、重合量が固体三塩化チタン1g当り10gに満たない場合は、透明性、剛性の改良効果が小さく、また200g以上の場合は成形品のフィッシュアイが多くなるため好ましくない。

【0010】上記のようにして得られた前重合触媒を用

いて行なうプロピレンの重合またはプロピレンと α -オレフィンとの共重合の条件としては、バルク重合法、スラリー重合法、塊状重合法、気相重合法のいずれであっても良く、重合温度としては0~90℃、好ましくは30~80℃、重合圧力としては常圧~50 kg/cm² Gで行なうのが一般的である。プロピレンの重合量に関しては三塩化チタン1 g当り2000 g以上、好ましくは3000 g以上であり、2000 g以下では、透明性、剛性の改良効果が小さくまた成形品のフィッシュアイも多いため好ましくない。又、プロピレンの重合またはプロピレンと α -オレフィンとの共重合には、水素などの分子量調節剤を用いることができる。

【0011】3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体中のプロピレン重合体又はプロピレン- α -オレフィン共重合体と3-メチル-1-ブテン重合体との重量比は40以上であり、40に満たない場合は透明性、剛性の改良効果が小さく、又、成形品のフィッシュアイも多いので好ましくない。

【0012】3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体と混合するプロピレンの重合体またはプロピレンと α -オレフィンとの共重合体としては、プロピレン単独重合体またはプロピレン100重量部と炭素数2~12の他の α -オレフィン20重量部以下との共重合体のうちから目的とする物性により自由に選択することができる。3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体の混合量は0.01重量%ないし5重量%、好ましくは、0.05重量%~1.0重量%、特に好ましくは0.1~0.5重量%である。混合量が0.01重量%に満たない場合は、透明性、剛性の改良効果が小さくまた5重量%を越える場合は成形品のフィッシュアイが多くなり好ましくない。混合するプロピレンの重合体またはプロピレンと α -オレフィンとの共重合体の分子量については、3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体の分子量と近いことが望ましい。

【0013】混合方法に関しては、ブラベンダー混練機、ロール、一軸混練押出機、二軸混練押出機等任意のものが用いられ、3-メチル-1-ブテン重合体を融解させることのない温度でプロピレン重合体を溶解させて混練することが好ましい。

【0014】また、プロピレン重合体に一般的に配合される種々の添加剤、例えば、酸化防止剤、清剤、帯電防止剤、抗ブロッキング剤、シリカ等の公知のフィラー等を適宜配合することもできる。

【0015】本発明で得られた組成物は、射出成形、圧空成形、真空成形、押し出し成形、ブロー成形、延伸等の周知の技術によって、シート、フィルム、容器、繊維等の多種類の製品にすることができる。

【0016】

【実施例】次に実施例を示すが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

なお、図1は本発明に含まれる技術内容の理解を助けるためのフローチャート図であり、本発明はその要旨を逸脱しない限りフローチャート図に何ら制約を受けるものではない。

【0017】以下の実施例における物性値は下記の方法にて測定した。

1) メルトインデックス (MFI)

ASTM D 1238 (230℃, 2.16 kg)

2) 透明性

10 透明性の評価としてテンター延伸機にて成形した厚さ30 μ mの二軸延伸フィルムの平行光線透過率を測定した。

【0018】平行光線透過率：村上色彩研究所製Charity Meter TM-ID型を用いて全光線透過率を100に設定しておき、フィルム片の各部の中央にスポットを当て該フィルム片を1回転させ、直線光線(平行光線)だけを取り出して、その最大光量(max)と最小光量(min)を読み取り、平行光線透過率(%)を求めた。

20 3) フィッシュアイの数

厚み30 μ mの二軸延伸フィルム1500 cm²中の直径0.03 mm以上のフィッシュアイの数を目視によって測定した。

【0019】触媒製造例-1

室温において、充分に窒素置換した容量1リットルのオートクレーブに精製トルエン515ミリリットルを入れ、攪拌下、n-ブチルエーテル65.1 g (0.5モル)、四塩化チタン94.9 g (0.5モル)及びジエチルアルミニウムクロリド28.6 g (0.24モル)を添加し、褐色の均一溶液を得た。次いで30℃に昇温した。30分を経過した後、40℃に昇温し、そのまま2時間、40℃を保持した。その後32 gの四塩化チタン(0.17モル)及び15.5 gのトリデシルメタクリレート(0.058モル)を添加し98℃に昇温した。98℃で2時間保持した後、粒状紫色固体を分離しトルエンで洗浄して固体三塩化チタンを得た。この固体触媒成分のAl/Tiの原子比は0.004であった。

【0020】実施例-1

40 精製アルゴンで充分置換した1リットルの誘導攪拌式オートクレーブにアルゴンシール下、室温で精製n-ヘキサン500ミリリットル、触媒製造例-1で得られた固体触媒成分2.0 g、ジエチルアルミニウムクロリド0.78 gを仕込んだ。次いで70℃に昇温し、3-メチル-1-ブテンを100 g圧入し、3時間3-メチル-1-ブテンを重合した。その後60℃で3-メチル-1-ブテンをバージし、チタン触媒成分1 g当り、3-メチル-1-ブテンを50 g重合した3-メチル-1-ブテン重合体含有触媒を得た。

50 【0021】精製アルゴンで充分置換した2リットル誘導攪拌式オートクレーブにアルゴンシール下室温で、精

製n-ヘキサン1リットル、ジエチルアルミニウムクロリド3.0ミリモル、メチルメタクリレート0.1ミリモル、上記3-メチル-1-ブテン重合体含有触媒をTi触媒成分として78.8mg仕込んだ。次で水を0.3kg/cm²Gになるよう圧入し、その後、70℃に昇温した。昇温プロピレンの分圧が10kg/cm²Gになるよう連続的にプロピレンを加えながら、プロピレンの単重合を行い、3時間後プロピレンをバージし、イソブタノール/n-ヘキサン混合溶媒により触媒を除去し、3-メチル-1-ブテン重合体を含め253gの3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体を得た。該重合体中のプロピレン重合体と3-メチル-1-ブテン重合体の重量比は66であり、この重合体のMFIは1.9g/10分であった。

【0022】上記3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体0.5重量部および安定剤としてステアリン酸カルシウム0.1重量部、BHT(2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール)0.2重量部、イルガノックス1010(イルガノックス又は登録商標)(チバガイギー社製酸化防止剤、テトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン)0.08重量部を三菱化成(株)製プロピレンホモポリマー1220F(MFI:1.9g/10分)99.5重量部に加えヘンシェルミキサーで混合した後50mmφ押出機で造粒ペレット化した。得られたペレットを50mmφシート押出機にて285℃で押し出し60℃の冷却ロールにてシートとし、テンター式逐次二軸延伸装置にて縦方向に延伸温度145℃で5倍延伸を行い、引き続いて延伸温度165℃で横方向に8倍延伸を行い厚さ約30μmの二軸延伸フィルムを得た。フィルムの平行光線透過率はmax 86.6%、min 83.0%であり、フィッシュアイの数は53ヶ/1500cm²であった。

【0023】実施例-2

実施例-1で用いた3-メチル-1-ブテン重合体含有触媒を用い、プロピレンの単重合をプロピレン分圧12kg/cm²Gで5時間行った以外は実施例-1と同様に3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体583gを得た。プロピレン重合体と3-メチル-1-ブテン重合体の重量比は147でありこの重合体のMFIは2.1g/10分であった。

【0024】この3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体を用い実施例-1と同様にペレット化し、成膜した。得られた二軸延伸フィルムの平行光線透過率はmax 87.5%、min 83.5%であり、フィッシュアイの数は58ヶ/1500cm²であった。

【0025】実施例-3

実施例-2における3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体の混合量を0.2重量%にした以外は実施例-2と同様にした。得られた二軸延伸フィルムの

平行光線透過率はmax 86.9%、min 82.5%であり、フィッシュアイの数は43ヶ/1500cm²であった。

【0026】実施例-4

精製アルゴンで充分置換した2リットル誘導攪拌式オートクレーブにアルゴンシール下室温でジエチルアルミニウムクロリド0.6ミリモル、メチルメタクリレート0.02ミリモルを仕込み、水を1.0kg/cm²Gになるように圧入し、さらにプロピレン700gを圧入した。次いで、70℃に昇温し、実施例-1で用いた3-メチル-1-ブテン重合体含有触媒をTi触媒成分として、15.4mg圧入しプロピレンの単重合を行い、3時間後にプロピレンをバージして、3-メチル-1-ブテン重合体を含めて262gの3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体を得た。該重合体中のプロピレン重合体と3-メチル-1-ブテン重合体の重量比は3390でありMFIは9.4g/10分であった。

【0027】この3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体を、1.0重量%混合する以外は実施例-1と同様に、ペレット化し、成膜した。得られた二軸延伸フィルムの平行光線透過率はmax 87.8%、min 80.0%であり、フィッシュアイの数は92ヶ/1500cm²であった。

【0028】比較例-1

3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体を10.0重量%混合する以外は実施例-2と同様に、ペレット化し、成膜した。得られた二軸延伸フィルムの平行光線透過率はmax 87.6%、min 83.7%であり、フィッシュアイの数は451ヶ/1560cm²であった。

【0029】比較例-2

プロピレン分圧を6kg/cm²Gになるように連続してプロピレンを加え、30分プロピレンの単重合をする以外は実施例-1と同様に3-メチル-1-ブテン重合体を含めて52gの3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体を得た。該重合体中のプロピレン重合体と3-メチル-1-ブテン重合体の重量比は12.2であり、MFIは4.1g/10分であった。

【0030】この3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体を1.0重量%混合する以外は実施例-1と同様にペレット化し、成膜した。得られた二軸延伸フィルムの平行光線透過率はmax 80.6%、min 78.8%であり、フィッシュアイの数は200ヶ/1500cm²であった。

【0031】比較例-3

3-メチル-1-ブテン重合体含有触媒の製造法において、3-メチル-1-ブテンを10g圧入する以外は実施例-1と同様に、チタン触媒成分1g当り3-メチル-1-ブテンを5g重合した3-メチル-1-ブテン重合体含有触媒を得た。この触媒を用い、プロピレ

ンの単独重合を実施例-1と同様な方法で行い、3-メチル-1-ブテン重合体を含めて239gの3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体を得た。該重合体中のプロピレン重合体と3-メチル-1-ブテン重合体の重量比は3:100であり、MFIは8.8g/10分であった。この3-メチル-1-ブテン重合体含有プロピレン重合体を1.0重量%混合する以外は実施例-1と同様にしてペレット化し、成膜した。得られた二軸延伸フィッシュアイの平行光線透過率はmax 84.6

%, min 75.7%であり、フィッシュアイの数は88ヶ/1500cm²であった。

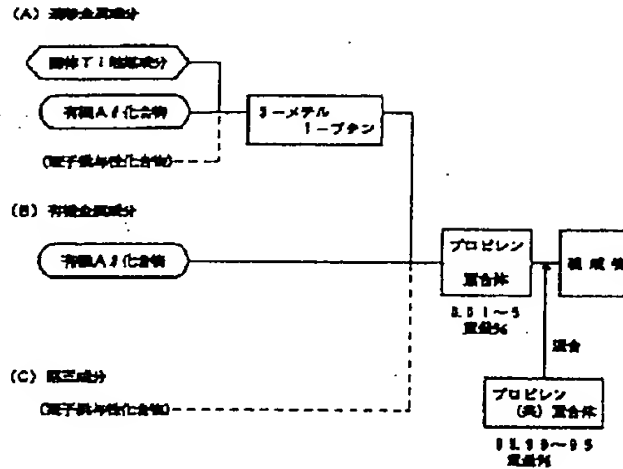
【0032】

【発明の効果】本発明の重合体組成物は透明性及び成形品の外観に優れており各種の包装材、その他の用途に使用でき実用的効果は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一例様を表わすフローチャート図

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.³
C08L 23:20

識別記号 庁内整理番号 FI

技術表示箇所